

DERWENT-ACC-NO: 1971-33916S

DERWENT-WEEK: 197120

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Electroless** nickel plating of silicon - transistors

PATENT-ASSIGNEE: SILEC-SEMI-CONDUCTEURS[SIL N]

PRIORITY-DATA: 1970FR-0018982 (May 25, 1970)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
FR 2046679 A		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C23B005/00, C23C003/00, H01L007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2046679A

BASIC-ABSTRACT:

Modified pretreatment technique gives consistently good results with finer crystal structure and less variation between 'n' and 'p' zones. Soft solder or hard Au-Ge solder can be used to secure leads. Parts are treated on 'Teflon' (R.T.M.) trays or quartz plates for fumase operation, pickled in NH<sub>4</sub>F/HF mixture, pref. 6/1, rinsed and **preheated** to approx. 95 degrees C in deionized water, **electroless** Ni plated in conventional bath at about 95 degrees C for approx. 7 mins., rinsed and dried with acetone, heated in atmosphere to approx. 790 degrees C in under 15 min. and baked for 10 min., pickled in HCl and NH<sub>4</sub>F/HF, rinsed and **preheated**, replated for 5 min. at 95 degrees C and protected by Au electroplate. Process gives Ni coating thickness of 0.700 mu m first coat + 0.850 mu m second coat.

TITLE-TERMS: **ELECTROLESS** NICKEL PLATE SILICON TRANSISTOR

DERWENT-CLASS: A15 A85 L03 M13 M14 U12

CPI-CODES: A04-E08; A12-E07; A12-W11; L03-D03; M13-B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 062 064 087 623 624 627 688 721 722

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

**2.046.679**

②① N° d'enregistrement national :

**70.18982**

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

## ①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 25 mai 1970, à 15 h 45 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 22 février 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 9 du 5-3-1971.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 23 c 3/00//C 23 b 5/00; H 01 I. 7/00.

⑦① Déposant : Société dite : SILEC-SEMI-CONDUCTEURS, résidant en France (Paris).

⑦④ Mandataire : Cabinet Chereau, Conseils en brevets d'invention, 4, rue Quentin-Bauchart,  
Paris (8).

⑤④ Procédés pour le nickelage des prises de contact chimiques sur des tranches de  
silicium et tranches obtenues par ces procédés.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention se rapporte à un procédé pour le nickelage des prises de contact ohmiques sur des tranches de silicium et aux tranches nickelées obtenues par ce procédé. Plus particulièrement, la présente invention concerne un nouveau procédé de nickelage de tranches de silicium qui permet, d'une part, des résultats beaucoup plus reproductibles et de meilleure qualité que par les procédés de nickelage actuellement connus et, d'autre part, l'utilisation de soudure tendre à base de plomb et de soudure dure du type or-germanium, ce qui était impossible avec les autres procédés connus.

Dans la technique actuelle, le procédé le plus couramment utilisé pour les prises de contact ohmiques sur le silicium est celui dans lequel on réalise successivement un dépôt de nickel chimique, suivi d'un frittage et du dépôt d'une seconde couche de nickel. En général, les opérations de nickelage suivant ce procédé actuel consistent à préparer la surface des tranches de silicium par un traitement dans une solution à base d'acide fluorhydrique, soit pur, soit dilué, soit tamponné par addition de fluorure d'ammonium, ce traitement est suivi d'un rinçage; ensuite, les tranches de silicium sont plongées dans un bain de nickel chimique, la réduction du nickel se faisant par l'hypophosphite en milieu alcalin généralement ammoniacal. Ce dépôt conduit à une couche de nickel simplement plaquée sur le silicium, un recuit étant nécessaire pour accrocher fortement le nickel. Ce recuit se fait entre 500 et 850°C, suivant l'état de surface et l'épaisseur de la couche de nickel, sous une atmosphère d'azote hydrogéné. Ensuite, les tranches de silicium subissent une opération dite de "raffraichissement" dans de l'acide chlorhydrique et/ou d'acide fluorhydrique, puis un second dépôt de nickel, qui s'accroche sur la première couche traitée et n'a pas besoin d'être recuit. Le traitement se termine par une dorure électrolytique qui protège le nickel de l'oxydation.

Cette technique donne des résultats très variables, en ce sens que certaines tranches traitées en série sont bonnes, d'autres mauvaises. Ces résultats imprécis étant dus au fait que la mise en oeuvre de cette technique est très sensible à toute variation: variation de l'état de surface des tranches de silicium avant toute opération et variation dans la qualité des produits chimiques.

En conséquence, la présente invention a pour but de fournir un procédé pour le nickelage de tranches de silicium, qui élimine les inconvénients présentés par les procédés de la technique

antérieure et qui permette d'obtenir des résultats reproductibles et de qualité constante, sans tenir compte de la qualité même des produits chimiques utilisés.

Selon l'invention un tel procédé est caractérisé en ce

5 qu'il comprend le fait de traiter d'abord les tranches de silicium dans une solution composée de fluorure d'ammonium mélangé avec de l'acide fluorhydrique; de rincer ensuite abondamment les tranches avec de l'eau déionisée, puis de les plonger dans un bain d'eau déionisée chauffée à une température inférieure de quelques degrés

10 à 100°C et pendant un temps avoisinant cinq minutes; de plonger ensuite les tranches chaudes dans un bain de nickelage à température convenable avoisinant celle des tranches et inférieure de quelques degrés à 100°C, la durée de ce bain étant fonction de l'épaisseur du dépôt de nickel désiré sur les tranches; d'effectuer ensuite le

15 rinçage, puis le séchage des tranches après un passage dans de l'acétone et enfin le recuit du nickel de ce premier dépôt; de traiter de nouveau après ce recuit les tranches nickelées dans une même solution que celle du traitement initial des tranches de silicium nu après un passage dans l'acide chlorhydrique et de recommencer la

20 même suite d'opérations que précédemment pour obtenir un second dépôt de nickel, ce traitement de nickelage étant suivi d'une dorure électrolytique.

On doit noter que, dans la mise en oeuvre de ce procédé, les tranches sont placées sur des paniers en téflon.

25 Par ailleurs, dans un tel procédé et de préférence, le traitement de départ des tranches de silicium est fait dans une solution dite de 6/1, c'est-à-dire contenant six volumes de solution de fluorure d'ammonium pour un volume d'acide fluorhydrique, ce type de solution rendant le résultat obtenu indépendant de la qua-

30 lité de l'acide fluorhydrique. Par ailleurs, après l'opération de rinçage à l'eau déionisée, les tranches sont plongées dans de l'eau déionisée à 95°C pendant cinq minutes, ce temps n'étant pas critique, et lorsque le bain de nickelage est à température convenable, c'est-à-dire également 95°C, les tranches sont plongées dans ce

35 bain.

On doit comprendre que, selon l'invention, le traitement qui précède a deux buts : d'une part, préparer la surface du silicium par une légère activation et, d'autre part, porter les paniers en téflon et les tranches qu'ils contiennent à la température du

40 bain de nickelage afin de ne pas perturber celui-ci. Par ailleurs,

dans ce procédé, on a constaté que la vitesse de dépôt du nickel est plus faible que dans les procédés connus et avoisine sensiblement  $0,100 \mu / \text{mn}$  contre  $0,115 \mu / \text{mn}$ , ces épaisseurs étant des épaisseurs moyennes sur les zones n et p.

5 Il est à noter que, de préférence, la durée du dépôt est choisie avoisinant sept minutes ce qui conduit à une couche de nickel d'environ  $0,700 \mu$ , mais néanmoins, suivant le type de recuit utilisé et l'état de surface de départ des tranches de silicium (obtenu par exemple par sablage plus ou moins fin), ce dépôt peut  
10 être plus ou moins important.

D'autre part, dans ce procédé, alors que ce premier dépôt de nickel a été réalisé, les tranches sont rincées puis séchées après un passage dans de l'acétone, et on effectue le recuit à une température avoisinant  $790^{\circ}\text{C}$  dans le cas d'une couche de nickel de  
15 l'ordre de  $0,700 \mu$ ; le temps de recuit est choisi pour avoisiner dix minutes, cette durée n'étant pas critique mais, par contre, la montée en température devant se faire rapidement c'est-à-dire en quinze minutes au maximum. A noter que pour ce recuit, dans la mise en oeuvre du procédé, les tranches de silicium sont placées sur  
20 une plaquette de quartz et, après recuit, les tranches de silicium sont replacées sur des paniers en téflon, afin de subir un nouveau traitement tout d'abord dans une solution d'acide chlorhydrique puis dans une même solution dite 6/1 qui élimine toute trace d'oxydation. Le second dépôt de nickel est alors réalisé suivant les  
25 mêmes opérations que pour le premier dépôt, mais avec une durée moindre et avoisinant seulement cinq minutes; car on a constaté que la vitesse du dépôt de nickel dans ce deuxième stade est supérieure à celle qui était obtenue avec les procédés de la technique actuelle, c'est-à-dire  $0,170 \mu / \text{mn}$  contre  $0,135 \mu / \text{mn}$ .

30 On doit remarquer que par la mise en oeuvre de ce procédé de nickelage, on obtient des tranches de silicium parfaitement nickelées, et de nombreux examens microscopiques du dépôt de nickel réalisé montrent une structure beaucoup plus fine que celle obtenue par les procédés classiques. Par ailleurs, la dissymétrie des zones N et P est suffisamment faible pour ne pas être vraiment gênante. Enfin, ce nouveau procédé de nickelage permet l'utilisation  
35 de soudure tendre à base de plomb et de soudure dure du type or-germanium, ce qui n'était pas possible avec les procédés classiques.

En définitive, on doit noter que sur des tranches de silicium à surfaces polies, le procédé selon l'invention, ne peut être  
40

utilisé que pour réaliser le second dépôt de nickel, car le premier dépôt nécessite une activation des surfaces par du chlorure de palladium, faite suivant une technique classique bien connue.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de  
5 réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDECATIONS

1 - Procédé pour le nickelage des prises de contact ohmiques sur des tranches de silicium, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de traiter d'abord les tranches de silicium dans une solution composée de fluorure d'ammonium mélangé avec de l'acide fluorhydrique; de rincer ensuite abondamment les tranches avec de l'eau déionisée, puis de les plonger dans un bain d'eau déionisée chauffée à une température inférieure de quelques degrés à 100°C, et pendant un temps avoisinant cinq minutes; de plonger ensuite les tranches chaudes dans un bain de nickelage à température convenable avoisinant celle des tranches et inférieure de quelques degrés à 100°C, la durée de ce bain étant fonction de l'épaisseur du dépôt de nickel désiré sur les tranches; d'effectuer ensuite le rinçage, puis le séchage des tranches après un passage dans de l'acétone et enfin le recuit du nickel de ce premier dépôt; de traiter de nouveau après ce recuit les tranches nickelées dans une solution d'acide chlorhydrique puis dans une même solution que celle du traitement initial des tranches de silicium nu et de recommencer la même suite d'opérations que précédemment pour obtenir un second dépôt de nickel, ce traitement de nickelage étant suivi d'une dorure électrolytique ou par immersion.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement de départ des tranches de silicium est fait dans une solution dite de 6/1, c'est-à-dire contenant six volumes de solution de fluorure d'ammonium pour un volume d'acide fluorhydrique, ce type de solution rendant le résultat obtenu indépendant de la qualité de cet acide.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après l'opération de rinçage à l'eau déionisée, les tranches sont plongées dans de l'eau déionisée à 95°C pendant cinq minutes, ce temps n'étant pas critique, et lorsque le bain de nickelage est à température convenable, c'est-à-dire également 95°C, les tranches sont plongées dans ce bain.

4 - Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce qu'il comprend le fait que les tranches de silicium sont déposées sur des paniers en "téflon", ces paniers et les tranches de silicium qu'ils contiennent étant portés par la température du bain d'eau déionisée à la température du bain de nickelage afin de ne pas perturber celui-ci.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce

que la vitesse de dépôt du nickel avoisine pour le premier dépôt 0,100  $\mu$ /mm et, pour le second dépôt, 0,170  $\mu$ /mm.

6 - Procédé selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que la durée du premier dépôt de nickel est choisie pour avoi-  
5 siner sept minutes, c'est-à-dire pour obtenir un premier dépôt de 0,700  $\mu$ , alors que la durée du second dépôt est choisie pour avoi- siner cinq minutes, afin d'obtenir une épaisseur avoisinant 0,850  $\mu$  pour ce second dépôt de nickel.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
10 que lorsque le premier dépôt de nickel a été réalisé sur les tran- ches de silicium, celles-ci sont rincées, puis séchées après un pas- sage dans de l'acétone, et on effectue alors le recuit à une tempé- rature avoisinant 790°C.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce  
15 que dans le cas d'un premier dépôt de nickel avoisinant 0,700  $\mu$ , la durée du recuit est choisie d'environ dix minutes, cette durée n'étant pas critique mais la montée en température devant être fai- te très rapidement et dans un temps inférieur à quinze minutes.

9 - Procédé selon les revendications 1, 7 et 8, caractéri-  
20 sé en ce que pour l'opération de recuit du premier dépôt de nickel, les tranches sont placées sur une plaquette de quartz et, après re- cuit, ces tranches sont à nouveau replacées sur des paniers en "té- flon" afin de subir un nouveau traitement dans de l'acide chlorhy- drique puis dans une solution contenant six volumes de fluorure  
25 d'ammonium pour un volume d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer toute trace d'oxydation.

10 - Procédé pour le nickelage des prises de contact ohmi- ques sur des tranches de silicium à surfaces polies, caractérisé en ce qu'il comprend le fait de réaliser seulement le second dépôt de  
30 nickel par le procédé selon la revendication 1, le premier dépôt de nickel ayant été réalisé par un procédé classique après une activa- tion des surfaces polies par du chlorure de palladium.

11 - Procédé pour le nickelage des prises de contact ohmi- ques sur des tranches de silicium, caractérisé en ce qu'il consiste  
35 à traiter les tranches de silicium placées sur un panier de "téflon" dans une solution dite 6/1 contenant six volumes de fluorure d'am- monium pour un volume d'acide fluorhydrique; à rincer abondamment les tranches avec de l'eau déionisée; à chauffer ces tranches dans un bain d'eau déionisée à une température de 95°C et pendant 5 mi-  
40 nutes; à plonger le panier avec ses tranches chaudes dans un bain



de nickelage pendant une durée de sept minutes ce bain étant lui-même à une température de 95°C, à rincer ensuite ces tranches ayant leur premier dépôt de nickel, puis à les sécher après un passage dans de l'acétone; à procéder à une opération de recuit sur ces  
5 tranches à une température de 790°C pendant dix minutes, les tranches étant placées sur des plaquettes de quartz; à replacer après recuit les tranches sur un panier de "téflon" à leur faire subir à nouveau un traitement dans l'acide chlorhydrique puis dans une même solution dite 6/1; à recommencer les mêmes opérations pour obtenir  
10 le second dépôt de nickel, le séjour des tranches dans le bain de nickelage n'excédant pas cinq minutes; et enfin à faire subir un traitement de dorure électrolytique aux tranches alors revêtues de leurs deux couches de nickel.

12 - Produit industriel nouveau, tel qu'une tranche de silicium ayant subi les opérations de nickelage selon l'une des revendications 1, ou 11, caractérisé en ce que son revêtement de nickel permet l'utilisation de soudure tendre à base de plomb pour ses connexions aux circuits extérieurs.

13 - Produit selon la revendication 12, tel qu'une tranche de silicium, caractérisé en ce que son revêtement de nickel permet l'utilisation de soudure dure, du type or-germanium pour ses connexions aux circuits extérieurs.

14 - Produit selon la revendication 12, tel qu'une tranche de silicium, caractérisé en ce que son revêtement de nickel présente une structure très fine et en ce que la première couche de nickel avoisine 0,700  $\mu$  alors que la seconde couche avoisine 0,850  $\mu$ .